



## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10251606

(43)Date of publication of application: 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C09J 9/02  
C09J201/00  
H01B 1/22

(21)Application number: 09054614

(71)Applicant:

ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing: 10.03.1997

(72)Inventor:

SEO ATSUSHI  
TANABE TSUNEAKI

(54) CONDUCTIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an adhesive which has electric conductivity in addition to adhesiveness and can be easily reworked when heated by compounding a binder comprising a thermoplastic resin and thermosetting resin in a specified wt. ratio with a conductive filler comprising a spherical filler and a flaky filler in a specified wt. ratio.

**SOLUTION:** The thermoplastic resin is pref. one having hydrogen-bonding properties and a glass transition point of 300° C or higher, an example being a phenoxy resin. The thermoplastic resin is selected from among epoxy, phenol, polyimide, polyurethane, melamine, and urea resins; for example, an epoxy resin is used. The wt. ratio of the thermoplastic to the thermosetting resin is (3:97)–(97:3). The conductive filler is e.g. a conductive metal (e.g. silver or gold) or an inorg. insulating material coated with a conductive substance, and a particle size of 0.1–10  $\mu$ m, and is compounded in an amt. of 70–95wt.%. The wt. ratio of the spherical filler to the flaky filler is (1:99)–(99:1).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251606

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 9/02

C 0 9 J 9/02

201/00

201/00

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-54614

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月10日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 瀬尾 篤

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 田辺 恒彰

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 導電性接着剤

(57) 【要約】

【課題】 ICやLSIその他の半導体素子、および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着に用いるための接合強度、導電性に優れた導電性接着剤に関する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、球状の導電性フィラー、リン片状の導電性フィラーからなる導電性接着剤であって、導電性フィラーの量が70～95重量%、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の割合が3：97～97：3（重量比）の範囲であり、球状フィラーとリン片状フィラーの割合が1：99～99：1（重量比）の範囲であるリワーク可能な導電性接着剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、球状の導電性フィラー、リン片状の導電性フィラーからなる導電性接着剤であって、導電性フィラーの総量が70～95重量%、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の割合が3：97～97：3（重量比）の範囲であり、球状の導電性フィラーとリン片状の導電性フィラーの割合が1：99～99：1（重量比）の範囲であることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項2】 熱可塑性樹脂が水素結合性を有する樹脂であり、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂からなるグループから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の導電性接着剤。

【請求項3】 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂が相溶するものであることを特徴とする請求項2記載の導電性接着剤。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂であり、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項3記載の導電性接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ICやLSIその他の半導体素子および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着に用いられる導電性接着剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIその他の半導体素子および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着には、優れた導電性や高い信頼性の点からSn-Pb共晶はんだが広く使用されてきた。ところで、近年機器の軽薄短小化に伴い、LSI等の半導体素子は小型化、高機能化が進み、それに伴い接続端子の幅および間隔を狭めた微細ピッチの多数接続端子が用いられるようになってきた。このように微細ピッチの多数接続端子化が進むと、はんだは、はんだ付け時にブリッジ現象を起こす危険性を有することから微細ピッチへの対応には限界があった。それに加えて、はんだはリフロー温度が高い為に接合できる部材に制約があり、さらに鉛を含有しているという点で環境保護の観点からの問題も有していた。

【0003】一方、エポキシ樹脂-銀系やフェノール樹脂-銀系の熱硬化性樹脂のみをバインダーとして用いた導電性接着剤も、従来から広く使われてきている。しかしながら、このような熱硬化性樹脂のみをバインダーとして用いた導電性接着剤は、接着力が強いものの、接着した部材が不良であった場合に部材を剥がす（リワーク）ことができず、最近、そのことが導電性接着剤を使用する上で問題になっている。

【0004】すなわち、最近の導電性接着剤においては微細な回路の導電性や接着性だけでなく、接着剤としての使用時におけるリワーク性も要求されてきている。リ

ワーク性とは、一旦接着した回路を導電性の不十分なところが生じた場合に、その部分の部材を公知の手段を用いて剥がし、不都合な箇所を改善して、正確にもう一度接着し直すことが可能な性質を示し、複雑な回路基板の接続を行う時には必要とされる性質である。導電性接着剤の適用される部材によって異なるが、体積抵抗が $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下であり、接着強度が5kgf以上で、且つリワーク性を有する導電性接着剤が要求されている。

【0005】導電性接着剤として熱可塑性樹脂のみをバインダーとして用いた例もあるが、該導電性接着剤は、加熱あるいは溶剤によって容易にリワークできるという利点を有するものの、熱硬化性樹脂をベースにした接着剤よりも、通常、接着強度が弱く、中には接着強度の強いものもあるが、そのような熱可塑性樹脂はガラス転移点の高い樹脂が多く、接着時に300℃以上の高温が必要であり、接着する部材の劣化等などの問題があった。

【0006】また、エポキシ樹脂にはんだ粒子を混合することでリワーク可能にしている例があるが（特開昭59-100176号公報）、リワークに高温が必要であるという問題がある。また熱可塑性樹脂バインダーと低融点のスズをコーティングした導電性フィラーを用いて接着強度とリワーク性を両立している例があるが（特開平8-227613号公報）、導電性の長期耐久性の面から十分なものではない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の導電性接着剤では相反する性質であった接着性とリワーク性を兼ね備え、しかも導電性の高い導電性接着剤を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をある割合で混合したバインダーを用い、更に導電性フィラーとして球状とリン片状を混合して使用することにより、リワーク可能であり、且つ十分な導電性と十分な接着性を兼ね備えた導電性接着剤が得られることを見だし本発明に至った。

## 【0009】すなわち、本発明は、

1. 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、球状の導電性フィラー、リン片状の導電性フィラーからなる導電性接着剤であって、導電性フィラーの量が70～95重量%、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の割合が3：97～97：3（重量%）の範囲であり、球状フィラーとリン片状フィラーの割合が1：99～99：1（重量%）の範囲であることを特徴とする導電性接着剤、

2. 熱可塑性樹脂が水素結合性を有する樹脂であり、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂からなるグループから選択される少なくとも1種であることを

特徴とする上記1の導電性接着剤、

3. 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂が相溶するものであることを特徴とする上記2の導電性接着剤、

4. 熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂であり、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする上記3の導電性接着剤、を提供するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラニン樹脂、ウレア樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、テトラヒドロキシフェノールエタン型、ポリアルコールポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エポキシ化大豆油、シクロペンタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0011】また、C12, 13混合アルコールグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどの低分子エポキシ化合物などを使用することもできる。中でもネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

【0012】本発明で用いるエポキシ硬化剤としては、一般的なエポキシ硬化剤を用いることができる。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテトラミン、m-キシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としてはBF<sub>3</sub>-ピペリジンコンプレックスなどがある。あるいはビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。また、ジシアンジアミド、

2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス(メチルアミノ)シランなども挙げられる。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作られるポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂なども挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0013】硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なる。例えば酸無水物系などのように化学量論的にグリシジル基と反応する場合は、エポキシ当量から最適添加量が決められる。また触媒的に反応する場合は、3~30重量%が一般的である。これらの硬化剤の室温での反応性が高い場合は、使用直前に開始剤を含む液を接着剤に混合したり、硬化剤を100μm程度のゼラチンなどのカプセルに封入してマイクロカプセルにして用いることが好ましい。

【0014】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としてどのような熱可塑性樹脂でも使用可能であるが、その構造の中に水素結合性を有する官能基を有するものが接着性が優れることから好ましい。水素結合性を有する官能基としては水酸基、アミド基、ウレア基、イミド基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン基、ケトン基などである。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルエーテル、ポリサルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アイオノマー樹脂などが挙げられる。水素結合性を有する官能基を有する熱可塑性樹脂が特に優れている理由は明らかではないが金属との間で水素結合をすることで濡れが良くなるためと考えられる。

【0015】また、本発明で用いられる熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が300℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が300℃を超えると、接着剤としての使用時および熱リワーク時に300℃以上の高温にする必要があることから、接着する部材の劣化等の問題があり好ましくない。このような熱可塑性樹脂の中ではフェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラールがより好ましく、特にフェノキシ樹脂が好ましい。

【0016】本発明の導電性接着剤は、熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂をある一定割合で混合し、更に球状の導電性フィラーとリン片状の導電性フィラーを一定割合で混合すると、十分な接着強度と導電性を発現するとともに、熱可塑性樹脂のガラス転移点以上に加熱する、若しくは接着剤硬化物の強度を弱くする溶剤を使用する事によりリワークも可能になったものである。

【0017】本発明において、熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を合わせた全樹脂に対して3~9

10

20

30

40

50

7重量%混合することが必要である。熱可塑性樹脂の割合が3重量%よりも少ないとリワークすることができず、熱可塑性樹脂の割合が97重量%を超えると十分な接着強度が発現しない。また、十分な接着強度を発現するためには熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂が相溶するような組み合わせを選定し、相溶するような混合割合で使用するが好ましい。なお、本発明において相溶するとは、両方の樹脂を溶剤を使用せずに単独で混合した後で白濁しない、あるいは溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去した状態で白濁しないことをいう。このような樹脂の組合せとして、例えばエポキシ樹脂とフェノキシ樹脂を挙げることができる。

【0018】本発明の導電性接着剤は、溶剤を使用すること、あるいは熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上に加熱することでリワークが可能であるが、接着する部材の劣化温度以下、熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上で、好ましくは（熱可塑性樹脂のガラス転移温度+80℃）以下、より好ましくは（熱可塑性樹脂のガラス転移温度+50℃）以下に加熱することで良好にリワークできることである。

【0019】なお、本発明においてリワークとは、接着物を熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上、接着する部材の劣化温度以下の温度範囲で加熱すること、あるいは溶剤を使用することで剪断強度が3kgf以下になり、ピンセットで引張る等のわずかな力を加えることで被接着物が部材から脱離することをいう。ここでリワークに使用できる溶剤としては接着剤硬化物の接着強度を弱めるものであれば特に制限されるものではないが、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルピトール、カルピトール、カルピトールアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等が挙げられる。これらの溶剤を単独であるいは複数を適当量混合して用いるのが好ましい。

【0020】本発明で用いられる導電性フィラーとしては、銀、金、銅、ニッケルなどの導電性金属、アルミナ、ガラスなどの無機絶縁体やポリエチレンやポリスチレンなどの有機高分子などの表面を導電性物質でコートしたもの、カーボン、グラファイトなどが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、導電性フィラーとして特開平8-221440号公報に示されるような傾斜組成金属構造のもの、特開平7-179832号公報に示されるような低融点金属をコーティングしたものも用いることが可能である。

【0021】導電性接着剤において、リワーク性を有しながら、しかも導電性と接着性を両立させるのは非常に困難であり、導電性フィラーの形状は重要な因子である。本発明においては、球状の導電性フィラーとリン片

状の導電性フィラーを混合して用いることが必要である。また、球状の導電性フィラーとリン片状の導電性フィラーの配合割合は1:99~99:1（重量）であることが必要である。該球状の導電性フィラー粉末の粒径は0.1μm以上10μm以下であることが好ましい。導電性フィラー中のリン片状フィラーが99重量%を超えると接着強度が弱くなり、また、リン片状フィラーが1重量%未満であると導電性が低くなり要求値を満たさない。

10 【0022】本発明においては、導電性フィラーは、70~95重量%含有することが必要である。導電性フィラーが70重量%未満では十分な導電性が得られず、また95重量%を超えると作業性や半導体チップとのなじみ性が悪くなる。本発明は、導電性フィラーとして球状粉末とリン片状粉末の混合系を用いることで、十分な導電性と十分な接着性を兼備した導電性接着剤を得ることができたものである。

20 【0023】本発明における導電性接着剤には添加物として硬化促進剤、難燃剤、レバリング剤、チクソ性付与剤、沈降防止剤、カップリング剤、モノエポキシ化合物、顔料、消泡剤、腐食防止剤、粘着性付与剤など各種の添加剤をもちいることができる。導電性接着剤として用いるためには、使用時の粘度が重要なファクターとなる。粘度を調整するためにモノエポキシ化合物や例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルピトール、カルピトール、カルピトールアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の溶剤を単独ある

30 いは複数を適当量混合して用いることも可能である。得られる溶液もしくはペースト状物の粘度が5000~400000cP、より好ましくは20000~70000cPであることが作業性の面から好ましい。

【0024】本発明の導電性接着剤は上記の各種成分をボールミル、ローミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えば10~60分間混練する事により得られる。混練した導電性接着剤は、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等の方法により、絶縁基体やリードフレームに塗布する。

40 【0025】本発明の導電性接着剤の加熱硬化条件は、樹脂が充分硬化するとともに、熱による劣化が問題にならない範囲であれば特に制限はない。一般的な温度範囲としては、150℃~220℃であるが、固形の硬化剤を溶融する目的あるいはボイドの生成を防ぐ目的でこれより低い温度で予備加熱を行っても良い。

【0026】

50 【発明の実施の形態】以下の実施例と比較例によって本発明を具体的に説明する。実施例及び比較例において評価は下記のように行った。

剪断強度：銅板上に導電性接着剤を膜厚70～100 $\mu$ mを保って、幅2mm、長さ2mmに塗布し、銅チップ(2mm×2mm×1mm)を5つのせて所定温度で硬化させ、作成した硬化物にプッシュプルゲージの先端を押し込みチップ脱落時の強度を読み取ることで測定した。

リワーク性：上記作成した硬化物をオープンで180℃×10分加熱した直後に銅チップをピンセットで引張り、脱落するかどうかで評価した。

体積固有抵抗値：導電性接着剤をFR4基板上に膜厚50～100 $\mu$ mを保って、幅1cm、長さ7cmに塗布し所定温度で硬化させ作成した導体の1cmの抵抗値(R)をデジタルマルチメーターを用いて測定し、次式に数値を代入することで算出した。

体積固有抵抗値 $=R \times t \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  R：抵抗値  
t：膜厚 $\mu$ m

なお、各実施例を行うにあたって、各実施例の樹脂の配合割合で互いに相溶することを目視で確認した。

【0027】

【実施例1】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30重量%溶液266.7重量部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバ(株)製、AER250)20重量部、および平均粒径2.9 $\mu$ mの球状銀粉(大同特殊鋼(株)製)873重量部とリン片状銀粉(大同特殊鋼(株)製)27重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤(旭化成工業(株)製 ノバキュアHX3741)を5重量部加え、金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を80℃×30分、180℃×1時間で硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は8.3kgf、体積抵抗は $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。リワーク性があり、しかも導電性と接着強度を兼ね備えた導電性接着剤である。

【0028】

【実施例2】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30重量%溶液266.7重量部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバ(株)製、AER250)20重量部、および平均粒径2.9 $\mu$ mの球状銀粉(大同特殊鋼(株)製)891重量部とリン片

状銀粉(大同特殊鋼(株)製)9重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤(旭化成工業(株)製 ノバキュアHX3741)を5重量部加え、金属へらで5分間混練した。実施例1と同様の加熱条件で硬化させ、同様の方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は8.9kgf、体積抵抗は $2.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。リワーク性があり、しかも導電性と強度を兼ね備えた導電性接着剤である。

【0029】

【比較例1】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30重量%溶液266.7重量部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバ(株)製、AER250)20重量部、および平均粒径2.9 $\mu$ mの球状銀粉(大同特殊鋼(株)製)900重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤(旭化成工業(株)製 ノバキュアHX3741)を5重量部加え、金属へらで5分間混練した。実施例1と同様の加熱条件で硬化させ、同様の方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は15.9kgf、体積抵抗は $1.6 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であり、十分な導電性が得られなかった。

【0030】

【比較例2】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30%溶液266.7重量部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバ(株)製、AER250)20重量部、およびリン片球状銀粉(大同特殊鋼(株)製)900重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741(旭化成工業(株)製 ノバキュアHX3741)を5重量部加え、金属へらで5分間混練した。実施例1と同様の加熱条件で硬化させ、同様の方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は3.2kgf、体積抵抗は $3.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であり、十分な接着強度が得られなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明の導電性接着剤は導電性と接着性を兼ね備え、しかも加熱することで容易にリワークでき産業上非常に有用である。